

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-215937

(43)Date of publication of application : 29.08.1989

(51)Int.Cl.

C22C 1/09

C22C 27/02

C22C 32/00

(21)Application number : 63-039653

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 24.02.1988

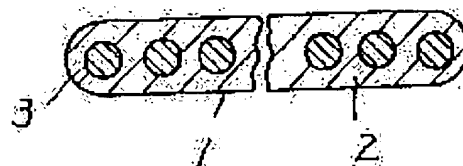
(72)Inventor : TAKEDA HIROMITSU  
NAKABASHI MASAKO  
SUZUKI TAKAO  
ITO MASAYUKI

## (54) HEAT RESISTANT COMPOSITE MATERIAL

-(57)Abstract:

PURPOSE: To improve strength and stability at high temp. of an obtained heat resistant composite material by sticking an alloy base material consisting of Nb (alloy) on the surface of reinforced material made of fine resistant metallic fiber.

CONSTITUTION: Plural reinforced materials 3 consisting of fire resistant metallic fiber are prepared and arranged in a roller screen shape and thereafter fixed to a frame and then an alloy base material 2 consisting of Nb (alloy) is sprayed thereon by plasma thermal spray at the low-pressure atmosphere until the whole body is regulated to prescribed thickness and integrated to prepare a heat resistant composite material 1. In this case, it is desirable that the outer surface of the composite material 1 is coated with an oxidation resistant and high-temp. corrosion resistant film. Furthermore the reinforced material 3 preferably consists of W alloy incorporated with 3W30wt.% rhenium, 0.5W8% thorium oxide and 50W300ppm single substance or composite of K, Si and Al. The above-mentioned composite material 1 having sufficient strength and stability at high temp. can be obtained by such constitution.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-215937

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 22 C

1/09  
27/02  
32/00

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

G-7518-4K

Z-6735-4K

6735-4K 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 公開 平成1年(1989)8月29日

⑮ 発明の名称 耐熱複合体

⑯ 特 願 昭63-39653

⑰ 出 願 昭63(1988)2月24日

⑱ 発 明 者 竹 田 博 光 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

⑲ 発 明 者 中 橋 昌 子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

⑳ 発 明 者 鈴 木 隆 夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

㉑ 発 明 者 伊 藤 昌 行 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

㉒ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉓ 代 理 人 弁 理 士 井 上 一 男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐熱複合体

## 2. 特許請求の範囲

- (1) ニオブもしくはニオブ合金からなる合金基材と、この合金基材中に配設され、耐火金属繊維からなる強化材とを有することを特徴とする耐熱複合体。
- (2) 外表面が耐酸化性、耐高温腐蝕性被膜で被覆されたことを特徴とする請求項1記載の耐熱複合体。
- (3) 強化材が3~30wt%のレニウム、0.5~8wt%の酸化トリウム、および、50~300ppmカリウム、シリコン、アルミニウムの少なくとも1種からなる群から選ばれた少なくとも1種を含有するタングステン合金からなることを特徴とする請求項1記載の耐熱複合体。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱複合材料に係わり、特に、高温における強度と安定性を有する耐熱複合体に関する。(従来の技術)

最近、省資源の観点からガスタービンに代表される大型のエネルギー変換機器の高効率化が重要視されている。高効率化を実現する基本的手段としては、変換機器の動作温度の高温化を挙げることができる。この場合、機器に使用される部材はその耐用温度が構造上問題となる。このエネルギー変換機器の材料として、従来より鉄基(Fe基)、コバルト基(Co基)またはニッケル基(Ni基)等の超合金が使用されている。しかしながら、これらの超合金を用いても、耐用温度を上昇させるための材料開発は限界に近い状況である。

この様な状況から、次世代の耐熱材料として、耐火金属繊維で上記超合金を強化した複合体が注目され始めている。この複合体として、例えば、耐火金属繊維であるタングステン線(W線)を超合金に埋め込んで一体化したものが挙げられる。この複合体はW線の高温での優れた機械的性質と超

合金の高温での優れた耐食性との複合化を意図したものである。こうした耐火金属繊維と超合金との組合わせにおいては、高温での相互拡散が問題となるが、これを解決するために、比較的相互拡散の程度が低い組合わせとしてW線強化Fe基合金複合体が既に提案されている。しかしながら、このW線強化Fe基合金複合体を使用しても、1100℃以上の高温では相互拡散のために、W線の強度劣化を阻止することができず、現実には変換機器の使用温度は1000℃以下に制限されてしまうという問題がある。また、W線を含めた耐火金属繊維の多くは熱膨張係数が他の金属に比べて小さいために、複合化により超合金の熱膨張係数の違いにより生じる熱応力を避けることができず、この熱応力のために、超合金とW線が遊離してしまい耐熱複合材としての安定性に欠ける不都合もある。

(発明が解決しようとする課題)

前述した様に、従来の耐火金属繊維で強化した超合金からなる複合体は1000℃以上の高温では十分な強度が得られないばかりか、耐火金属繊維と

超合金との熱膨張の違いによる熱応力を避けることができず耐熱複合材として安定化に欠けていた。

本発明の目的は1000℃以上の高温における耐火金属繊維および超合金の間の相互拡散が生じにくく、また、熱膨張係数の差により生じる熱応力をおさえることにより、高温における十分な強度と安定性を有する耐熱複合体を提供することにある。  
(発明の構成)

(課題を解決するための手段および作用)

本発明は、ニオブもしくはニオブ合金からなる合金基材と、この合金基材中に配設され、耐火金属繊維からなる強化材とを有する耐熱複合体であり、さらには、外表面が耐酸化性、耐高温腐蝕性被膜で被覆された耐熱複合体である。また、本発明においては、耐火金属繊維からなる強化材としてレニウム3～30wt%、酸化トリウムを0.5～8wt%、カリウム、シリコン、およびアルミニウムの内少なくとも1種を50～300ppmの群から選ばれた少なくとも1種を含有したタングステン合金を用いることにより、一層強度を向上させること

- 3 -

ができる。

本発明の耐熱複合体はニオブもしくはニオブ合金からなる合金を用いているので、使用条件によっては、その表面をMCrAlXで表される化合物(ここで、Mはニッケル、鉄、コバルトあるいはそれらの合金、またXはイットリウム、ジルコニウム、ハフニウム等の酸化物固定元素である。)あるいはアルミニウム、クロム、シリコン等の耐酸化および高温耐食性に優れた被膜で覆うことが望ましい。この被膜として用いられるMCrAlXで表される化合物として、10～35wt%のクロム、5～20wt%のアルミニウム、0.3～1.5wt%のイットリウム、0～20wt%のニッケル、および残部鉄からなるFeCrAlYや10～35wt%のクロム、5～20wt%のアルミニウム、0.3～1.5wt%イットリウム、0～20wt%のニッケル、0～30wt%鉄、および残部コバルトからなるCoCrAlYや10～40wt%のクロム、5～20wt%のアルミニウム、0.3～1.5wt%のイットリウム、0～20wt%のコバルト、0～30wt%の鉄、および残部ニッケルからなるNiCrAlYが用い

- 4 -

られる。

本発明の耐熱複合体は耐火金属繊維が強化材として合金基材中に配設されているが、この耐火金属繊維としてはタングステン、モリブデン、タantal、もしくはその合金を用いることができるが、実用上は前述の如く、タングステン合金を用いることが好ましい。また、耐火金属繊維の高温強度特性を向上するためにレニウム(Re)を3～30wt%含有させるのは、この含有量が3wt%を下回ると効果が期待できず、30wt%を超えると耐火金属繊維の強度が低下する。また、耐火金属繊維に酸化トリウム(ThO<sub>2</sub>)、カリウム、シリコン、アルミニウムのいずれかをドーブ等により含有させることにより同様に耐火金属繊維の強度をさらに増すことができる。この含有量は酸化トリウムの場合、0.5～8wt%の範囲である。また、カリウム、シリコンもしくはアルミニウムを単体もしくは複合で用いる場合の含有量は、50ppm～300ppmの範囲である。ThO<sub>2</sub>の添加は分散強度を期待しており、0.5wt%未満ではその効果を期待できず、また8

wt%を超えるとむしろ欠陥となる。K、Si、Alについては、粒界への偏析を生じせしめ再結晶に対する抵抗を持たせるもので、50~300ppmの範囲外ではこの効果が期待できない。

ここで、ニオブ合金としては、W、Zr、Ta、Mo、Hf、V、Ti、Yの少なくとも1種を25wt%程度まで含み残部が実質的にニオブからなるものを用いることができる。

ところで、ニオブもしくはニオブ合金からなる合金を、耐火金属繊維からなる強化材を用いた複合材料のマトリックスとして用いる場合には、ニオブが高融点金属であるため、一般の複合体の製造方法である溶湯注入法、粉末冶金法を用いると超高温にする必要があるため耐火金属繊維を劣化させる可能性があるため好ましくない。そこで、本発明の複合体を得る場合には、ニオブもしくはニオブ合金をプラズマ溶射、特に、低圧プラズマ溶射によって耐火金属繊維の表面に付着させることにより、製造することが好ましい。また、本発明の複合体は耐火金属繊維の表面にニオブもしくは

ニオブ合金をクラッドしたものを束ねて、ホットプレスすることによっても製造することができる。これらの製造方法は耐火金属繊維を高温にさらすことがないので、耐火金属繊維を劣化することがない。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。第1図ないし第3図は本発明に基づく耐熱複合体を示す拡大断面図である。

#### 実施例1

第1図に示す様に、本実施例の耐熱複合体(1)は約0.5mmの厚さを有し、ニオブからなる合金基材(2)とこの合金基材(2)中に0.15mmの間隔ですだれ状に横に配列されて埋め込まれた30本の耐火金属繊維からなる強化材(3)とを有する。この耐火金属繊維の強化材(3)は長さ100mm、直径0.3mmの寸法を有し、1wt%の酸化トリウム( $\text{ThO}_2$ )を含有するタングステン合金線からなる。この複合体中に占めるタングステン合金線の体積含有量は31.4%である。この複合体は以下の様に製造され

- 7 -

る。即ち、長さ100mm、直径0.3mmの寸法を有し、1wt%の酸化トリウム( $\text{ThO}_2$ )を含有するタングステン合金線を30本用意し、これらを0.15mmの間隔ですだれ状に横に並べてから枠に固定する。次に、これらタングステン合金線に低圧雰囲気プラズマ溶射によりニオブを全体が厚さ0.5mmになるまで吹付け、一体化して耐熱複合体とした。

この複合体を真空中で1200℃に加熱して30kg/mm<sup>2</sup>の負荷をかけたところ、1000時間を超えても破断することはなかった。また、温度1200℃と室温との昇降温を繰返す熱疲労負荷を3000回以上加えても、この複合体は変形することはなく、高温での十分な強度と安定性を示した。

#### 実施例2

第2図に示す様に、この実施例の耐熱複合体(5)は約4mmの厚さを有し、3wt%のレニウム(Re)を含有する直径0.3mmのタングステン合金線からなる強化材(6)に肉厚が0.1mmのニオブのパイプ(7)をクラッドした複合ワイヤが200本一体化されたものからなる。この複合体(5)中に占めるタング

- 8 -

ステン合金線の体積含有率は36%であり、その機械的特性は実施例1の耐熱複合体とほぼ同様であった。尚、この複合体は以下の様に製造される。即ち、ドーブにより3wt%のレニウム(Re)を含有する直径0.3mmのタングステン合金線に肉厚が0.1mmのニオブのパイプをクラッドした複合ワイヤを100mmの長さに切断する。この複合ワイヤを、長さ100mm、幅10mmに切られた矩形のグラファイト製の型に200本並列し、これを1300℃の温度で150kg/mm<sup>2</sup>の圧力で3時間かけて一体化して耐熱複合体とした。

#### 実施例3

第3図に示す様に、この実施例の耐熱複合体(10)は実施例2の耐熱複合体(5)の表面に厚さ0.1mmの耐酸化、耐高温腐食性被膜(11)を設けたものである。この被膜(11)はコバルト22wt%、クロム16wt%、アルミニウム6wt%、イットリウム0.45wt%および残部ニッケルからなる合金を低圧雰囲気プラズマ溶射により形成した。この複合材料を大気中で温度1100℃に加熱し、圧力40kg/mm<sup>2</sup>の負

荷を加えたところ、1000時間を超えても破断することがなく、この複合体は良好な強度を有することが分った。

(発明の効果)

以上の様に、本発明によれば、高温での十分な強度と安定性を有する耐熱複合体を提供できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

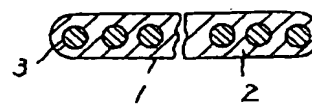
第1図ないし第3図は本発明に基づく耐熱複合体の拡大断面図である。

1, 5, 10…耐熱複合体

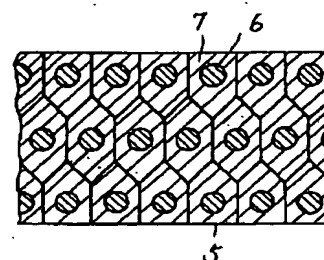
2, 7…合金基材

3, 6…強化材

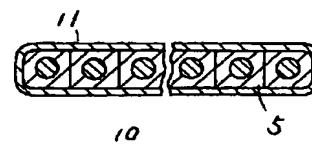
11…耐酸化、耐高温腐食性被膜



第 1 図



第 2 図



第 3 図

代理人 弁理士 井 上 一 男